УДК 541.182:662.33

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ТОРФЯНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Н.В. Чухарева, Л.В. Шишмина

Томский политехнический университет
E-mail: Natasha@tpu.ru

Изучены изменения состава и свойств гуминовых кислот вследствие предварительной термообработки торфа до 250 °С: элементный и функциональный состав, концентрация парамагнитных центров, термическая устойчивость, содержание гидролизуемых веществ. Получены кинетические закономерности процессов декарбоксилирования и дегидратации при термической деструкции гуминовых кислот.

Огромные запасы торфа, достигающие более 24 млрд т. только на территории Томской области, являются уникальной сырьевой базой для производства препаратов на основе гуминовых кислот. Гуминовые кислоты (ГК), полученные из одного вида природных ресурсов – торфа, в одних и тех же технологических и биохимических процессах не могут проявлять одинаковые свойства. Причина этого – широкое разнообразие состава и свойств исходного сырья. Снижение влияние данных факторов, как правило, решают путем модификации самих ГК методами химической, электрохимической, механической, механохимической и температурной обработки [1, 2]. С другой стороны, опираясь на поисковые исследования [3], предварительная термообработка торфа до 250 °С в среде собственных газов разложения может также являться средством регулирования состава и свойств ГК.

В данной работе были исследованы ГК торфов Томской области верхового, переходного, низинного типов разной степени разложения (R) от 5 до 55 %.

Термообработку торфа проводили согласно методике [4]. ГК получали из исходных ($ГК_{исх}$) и термообработанных до 250 °С ($ГК_{250}$) торфов по методике Инсторфа [5]. Для исследования состава ГК использовали методы элементного анализа, функционального анализа [6], метод кислотного гидролиза (обработка ГК 4 и 20 % раствором HCl) [7]. ЭПР-спектроскопическое исследование ГК выполнено совместно с Институтом проблем использования природных ресурсов и экологии АН Беларуси на радиоспектрометре РЭ-1301 [8].

Для определения изменения термостойкости и характеристических параметров кинетических кривых процессов термической деструкции гуминовых кислот исходных и термообработанных торфов было проведено их исследование комплексом методов термического анализа в атмосферах азота, гелия и окислительной [9].

Экспериментальные кинетические исследования процессов образования диоксида углерода и пирогенетической воды при термической деструкции ГК проводили на автоматизированной проточной кинетической установке, разработанной [10].

Данные термического декарбоксилирования и дегидратации были обработаны для дальнейшего исследования процессов с помощью метода интегральных преобразований [11]. С помощью данного метода можно свести механизм сложного процесса образования газообразных продуктов термической деструкции к группе независимых реакций первого порядка. Процессы образования CO_2 и H_2O при низкотемпературной деструкции до 500 °С могут быть описаны уравнением:

$$W(t) = \sum_{i=1}^{m} C_i U(k_{0i}, E_i, n_i, T_s(t)), \qquad (*)$$

где $W(t)$ – скорость суммарного процесса; C_i – коэффициент, показывающий вклад каждой i-ой реакции в суммарный процесс; U – скорость индиви-

дуальной реакции; k_{0i}, E_i, n_i – кинетические параметры i-ой реакции: предэкспоненциальный множитель, энергия активации, порядок реакции; $T_s(t)$ – температурная программа s-ого эксперимента.

Исследование элементного и функционального составов ГК$_{\text{исх}}$ и ГК$_{250}$ позволило установить, что в результате термообработки торфа до 250 °С содержание углерода увеличивается на 0,2...6,2 %, содержание кислорода и водорода снижается на 0,1...4,4 и 0,1...1,9 % соответственно. Суммарное количество активных кислых групп возрастает за счет увеличения содержания карбоксилов (табл. 1), одной из причин этого может являться взаимодействие продуктов термического разложения ГК – сложных эфиров, альдегидов, кетонов с водой, с образованием новых карбоксильных центров [4]. Кроме того, в образование этих центров свой вклад вносят сложноэфирные группы, гидролизующиеся в процессе термообработки торфа.

Дериватографический анализ в атмосфере азота по показателю потери массы G при температуре 600 °С позволил оценить термическую устойчивость ГК (табл. 1). ГК$_{250}$ по сравнению с ГК$_{\text{исх}}$ имеют меньшую потерю массы и, следовательно, являются более термостойкими. Для ГК исходных торфов термостойкость повышается с ростом степени разложения торфа. Для ГК$_{250}$ зависимость обратная: чем выше степень разложения торфа, тем меньшей термической устойчивостью они характеризуются.

При помощи показателя ΔG (разница в потере массы между ГК$_{\text{исх}}$ и ГК$_{250}$ при термической деструкции) установлено влияние степени разложения торфа на изменение термической устойчивости ГК в результате предварительного нагрева торфа. Повышение термостойкости пропорционально увеличению содержания углерода и уменьшению содержания кислорода в составе ГК$_{250}$. Предварительный нагрев торфа приводит к увеличению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в ГК. Влияние степени разложения торфа проявляется в том, что в ряду ГК$_{\text{исх}}$ концентрация ПМЦ повышается с увеличением R. В ряду ГК$_{250}$ зависимость обратная (табл. 1).

Органические ПМЦ связаны со свободными радикалами, содержание которых увеличивается с ростом степени конденсации и ароматичности гуминовых кислот. Это подтверждают более высокие для ГК$_{250}$ значения показателей ароматизации (N) и числа ароматических колец (B) статистического углеродного ядра ГК, которые были рассчитаны по уравнению Ван-Кревелена [12], табл. 1.

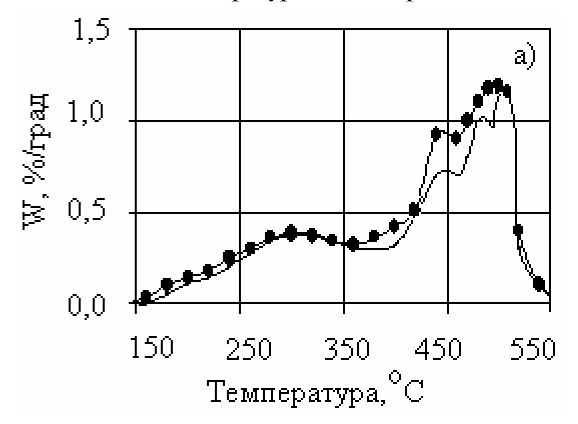
Результаты термической деструкции ГК$_{\text{исх}}$ в атмосфере воздуха показали связь формы, характеристических параметров кривой потери массы – DTG (температура, абсолютные значения скоростей в точках максимумов, количество максимумов) и особенностей состава ГК, обусловленного типом, видом и степенью разложения торфа. Для образцов ГК$_{\text{исх}}$ верхового сфагново-мочажинного, низинного древесного и низинного осоково-гипнового торфов регистрируется четыре максимума скорости на кривых DTG в температурных областях: 275...340, 400...460, 460...485, 492...515 °С. Для остальных ГК установлено 3 стадии разложения (рис. 1, *а*). Образцы ГК$_{\text{исх}}$ низинных торфов имеют более низкие значения скоростей потери массы в точках максимумов (W_2=0,5...0,7 и W_3=0,9...1,2, %/град) по срав-

Таблица 1. *Изменение состава и свойств гуминовых кислот, выделенных из исходных и термообработанных торфов*

Торф: Тип	Торф: Вид	R, %	Образец ГК	Элементный состав, ±0,2 % на daf: C	H	O+N+S	Функциональный состав, ±0,1 ммоль-экв/г: COOH	OH	G, ±0,3 % на daf	ΔG, %	C/H атом.	B	N	Концентрация ПМЦ ± 0,1·10^{-17}, с/г
Верховой	Сфагново-мочажинный	5...10	всмч$_{\text{исх}}$	59,6	5,8	34,6	3,5	4,0	60,9	15,3	0,9	0,6	3,4	5,2
			всмч$_{250}$	65,8	3,9	30,3	3,9	3,9	45,6		1,4	2,7	5,6	8,8
	Фускум		вф$_{\text{исх}}$	63,3	5,8	30,9	3,3	3,7	62,6	13,5	0,9	0,7	3,6	3,9
			вф$_{250}$	64,7	4,8	30,5	3,9	3,6	49,1		1,1	1,2	4,5	5,8
	Магелланикум		вм$_{\text{исх}}$	60,4	5,9	33,7	3,3	3,5	62,5	13,5	0,9	0,8	3,4	5,8
			вм$_{250}$	62,3	4,2	33,5	3,8	3,5	49,0		1,2	1,8	4,9	9,2
	Пушицево-сфагновый	25...35	впс$_{\text{исх}}$	61,6	5,0	33,4	3,4	3,1	59,9	9,1	1,0	1,1	4,1	6,1
			впс$_{250}$	63,8	4,3	31,9	3,6	3,1	50,8		1,2	1,9	4,9	8,2
			впс$_{\text{исх}}$	63,3	5,7	31,0	3,5	3,2	56,2	5,3	0,9	0,7	3,7	4,9
			впс$_{250}$	63,5	5,6	30,9	3,7	3,2	50,9		1,0	0,8	3,8	5,8
Переходный	Пушицево-сфагновый	25...30	ппс$_{\text{исх}}$	59,0	6,4	34,6	2,7	3,6	60,9	7,0	0,8	0,5	3,1	5,2
			ппс$_{250}$	61,9	5,6	32,5	3,0	3,4	53,9		0,9	0,7	3,7	7,2
	Осоково-сфагновый		пос$_{\text{исх}}$	62,2	5,5	32,3	2,1	4,1	59,8	6,5	0,9	0,8	3,8	4,3
			пос$_{250}$	63,7	4,7	31,6	2,4	4,1	53,3		1,1	1,4	4,5	5,6
Низинный	Осоково-гипновый	25...30	ног$_{\text{исх}}$	59,1	5,7	35,2	3,3	3,2	59,6	9,2	0,9	0,6	3,5	4,6
			ног$_{250}$	60,4	5,0	34,6	3,5	3,1	50,4		1,0	1,0	4,0	6,6
	Древесный		нд$_{\text{исх}}$	59,4	5,3	35,3	3,1	3,3	59,4	9,1	0,9	0,8	3,7	5,3
			нд$_{250}$	60,5	5,1	34,4	3,3	3,4	54,0		1,0	1,0	3,9	7,3

ГК всмч, вф, вм ,впс – гуминовые кислоты верхового: сфагново-мочажинного, фускум, сфагнум, пушицево-сфагнового торфов.
ГК ппс, пос – гуминовые кислоты переходного: пушицево-сфагнового и осоково-сфагнового торфов.
ГК ног, нд – гуминовые кислоты низинного: осоково-гипнового и древесного торфов

нению с $ГК_{исх}$ верховых торфов (W_2=0,8...1,4 и W_3=1,1...1,5 %/град). Это указывает на преобладание в структуре группировок, более устойчивых к воздействию температуры и кислорода.



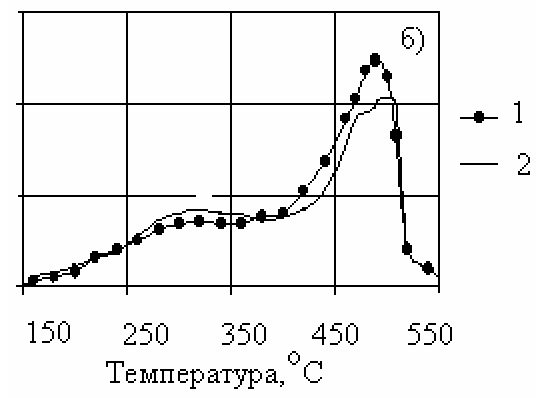


Рис. 1. *Термическая деструкция $ГК_{исх}$ (а) и $ГК_{250}$ (б) в окислительной атмосфере: 1) $ГК_{ВФ}$, 2) $ГК_{НД}$*

Для $ГК_{250}$ верховых торфов (*R*=5...15 %) регистрируется два максимума на кинетических кривых скорости потери массы. Для остальных $ГК_{250}$ (*R*=20...55 %) – три (рис. 1, *б*). Изменение формы *DTG*-кривой для $ГК_{250}$ связано со степенью разложения торфа. Эти данные подтверждают, что глубина влияния термообработки торфа на химическую структуру ГК определяется его степенью разложения. Области максимальных скоростей находятся при более высоких значениях температуры: 300...335, 470...480 и 490...510 °С. Отсутствие максимума скорости в температурной области 400...460 °С указывает на то, что в ходе предварительного нагрева торфа оказались удаленными определенные фрагменты структуры ГК, связанные с остальной частью макромолекулы термически нестойкими связями (кислородными мостиками). Т.о., термообработка торфа до 250 °С в среде собственных газов разложения является эффективным способом воздействия на химическую структуру ГК с целью ее унификации и повышения термической устойчивости.

Кислотный гидролиз позволил установить количественное содержание периферической (гидролизуемые вещества – ГВ) и ядерной (негидролизуемый остаток – НГО) частей макромолекулы ГК (табл. 2).

Таблица 2. *Содержание гидролизуемых веществ в гуминовых кислотах*

Тип торфа	*R*, %	Образец ГК	ГВ, ±0,2 % на daf			НГО, ±0,2 % на daf	НГО/ГВ
			4 % HCl	20 % HCl	сумма ГВ		
Верховой	5	вф исх	10,0	17,7	27,7	72,3	2,6
		вф 250	9,3	16,1	25,4	74,6	2,9
	15	всмч исх	10,5	17,2	27,7	72,3	2,6
		ГК всмч 250	9,8	15,9	25,7	74,3	2,9
	35	впс исх	7,0	20,6	27,6	72,4	2,6
		впс 250	6,3	19,9	26,2	73,8	2,8
Переходный	30	пос исх	11,6	14,0	25,6	74,4	2,9
		пос 250	10,4	13,2	23,6	76,4	3,2
Низинный	35	но исх	14,3	11,1	25,4	74,6	2,9
		но 250	12,8	10,8	23,6	76,4	3,2
	55	ног исх	12,9	8,4	21,3	78,7	3,7
		ног 250	11,5	8,2	19,8	80,1	4,0

Термообработка торфа до 250 °С привела к уменьшению содержания ГВ и возрастанию НГО, что свидетельствуют об изменении соотношения между ядерной и периферической частями макромолекулы в сторону возрастания доли ядерной части.

Результаты термоокислительной деструкции гидролизных остатков показали, что для всех ГК кислотная обработка 4 % раствором HCl является причиной исчезновения структурных фрагментов, разлагающихся при температурах выше 490 °С (рис. 2). Отсюда следует, что легкогидролизуемыми связями были связаны самые устойчивые в отношении нагрева и воздействия кислорода группировки.

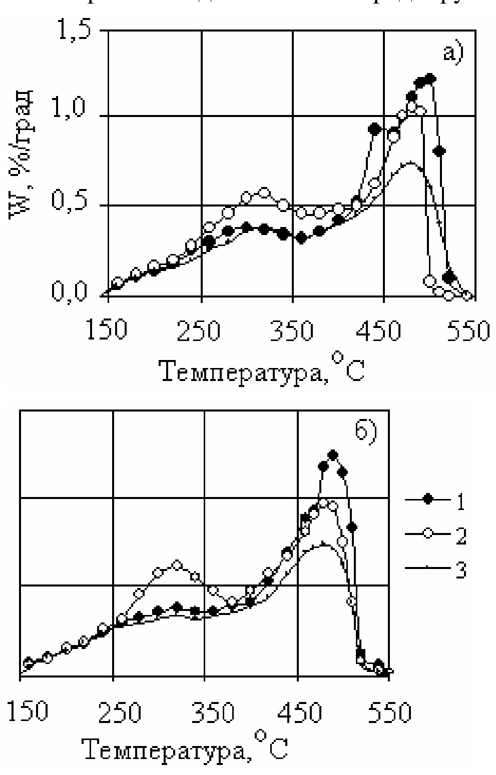


Рис. 2. *Термоокислительная деструкция $ГК_{пос\ исх}$ (а, 1) и $ГК_{пос\ 250}$ (б, 1) и остатков после гидролиза раствором HCl: 2) 4 %, 3) 20 %*

Сравнительный анализ *DTG*-кривых негидролизуемых остатков ГК исходных торфов и модифицированных ГК показал подобие их характеристических параметров (количество максимумов, скорости и температуры максимумов), что является прямым доказательством общности строения ядра всех исследуемых ГК.

Полученные данные позволяют заключить, что термообработка торфа в большей степени влияет на структурные изменения в периферической части макромолекулы ГК. При этом и ядерная часть претерпевает изменения: увеличивается доля ароматического ядра в химической структуре ГК, о чем свидетельствует изменение отношения НГО/ГВ от 2,6...3,7 до 2,8...4,0 (табл. 2) и возрастают показатели ароматичности по параметрам уравнения Ван-Кревелена (табл. 1). Следствием изменения макромолекулы ГК является повышение ее термической устойчивости.

Экспериментальные кинетические исследования процесса термического декарбоксилирования ГК показали, что на кривой образования CO_2 зарегистрирован один максимум для ГК: верховых торфов – при 280...300, переходных – 300...320, низинных – 320...340 °С. Это указывает на связь между типом торфа и температурой максимума скорости (рис. 3, *а*).

Термообработка торфа снижает влияние типа и степени разложения на кинетические особенности термического декарбоксилирования ГК: для всех $ГК_{250}$ максимум скорости зарегистрирован при 300 °С.

При увеличении степени разложения торфа максимум скорости образования CO_2 смещается в высокотемпературную область. Это можно объяснить уменьшением доли кислородсодержащих функциональных групп в составе боковых структурных группировок макромолекулы ГК и общего содержания кислорода с ростом *R* торфа (табл. 1).

Сравнительный анализ кинетических кривых образования CO_2 при термической деструкции $ГК_{исх}$ и $ГК_{250}$ позволил установить, что в результате предварительного нагрева торфа температурный интервал процесса декарбоксилирования ГК сдвигается в более высокую область или, в некоторых случаях, максимальная скорость декарбоксилирования увеличивается, что, вероятно, есть следствие не только возрастания количества карбоксильных групп в составе $ГК_{250}$, но и влияния генетических особенностей растений – торфообразователей (рис. 3, *а, б*).

Термическая дегидратация $ГК_{исх}$ переходных и низинных торфов протекает в три стадии: первый максимум регистрируется в области температур 260...320, второй – 320...380, третий – 400...460 °С. Для $ГК_{исх}$ верховых торфов установлено только две стадии образования H_2O: в области 260...320 и 400...460 °С, соответственно (рис. 3, *в, г*).

Процесс термической дегидратации $ГК_{250}$ характеризуется наличием двух явно выраженных стадий, максимумы скоростей которых регистрируются при температуре 300 и 380...460 °С.

Для $ГК_{250}$ верховых торфов малой степени разложения (5...10 %) значения максимальных скоростей образования пирогенетической воды в области первого максимума меньше, чем для $ГК_{исх}$ (рис. 3, *в*). Для $ГК_{250}$ торфов более высокой степени разложения (25...35 %) значения максимальных скоростей меньше как в области первого, так и в области второго максимумов по сравнению с $ГК_{исх}$ (рис. 3, *г*).

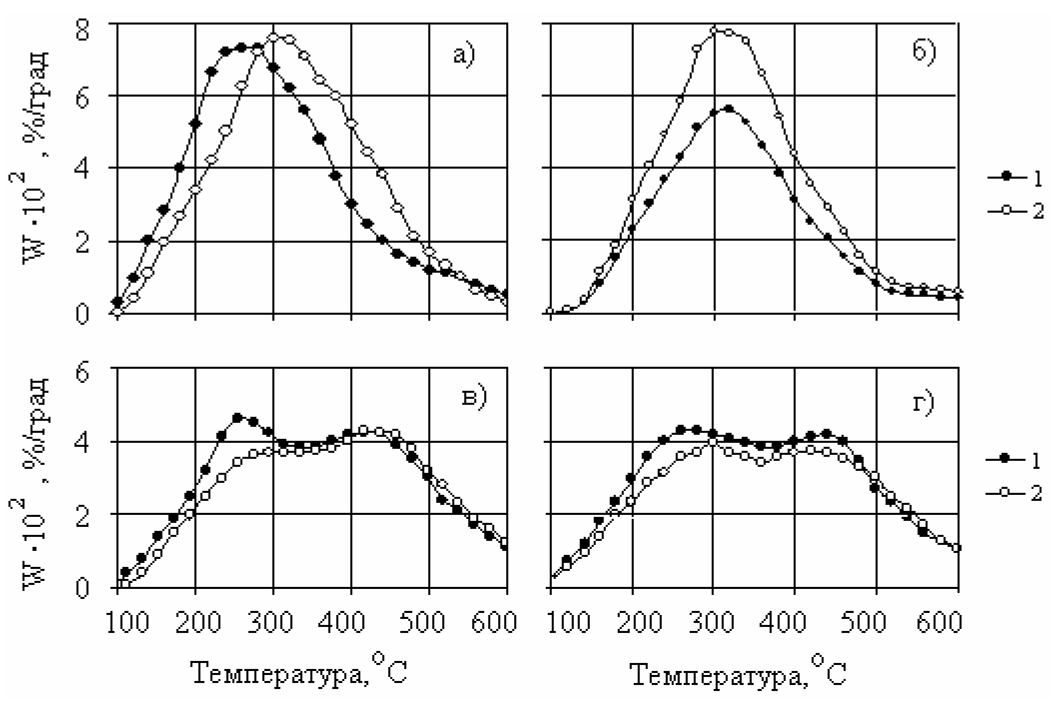


Рис. 3. *Скорость образования диоксида углерода и пирогенетической воды при термической деструкции $ГК_{исх}$ (1) и $ГК_{250}$ (2): а) $ГК_{ВФ}$, R=5 %; б) $ГК_{пос}$, R=30 %; в) $ГК_{впс}$, R=35 %; г) $ГК_{всм}$, R=5 %*

Расчет выходов продуктов термической деструкции ГК показал, что в результате нагрева торфа выход CO_2 возрастает, выход H_2O уменьшается (табл. 3). Для $ГК_{исх}$ наблюдается тенденция к уменьшению выходов H_2O и CO_2 при переходе от верховых торфов к низинным.

Как показано работами [13], на стадии нагрева торфа возможно образование ГК посредством меланоидиновой реакции между моносахаридами – продуктами термогидролиза углеводов и аминокислотами торфа. Это объясняет не только увеличение выхода ГК из торфов, но и рост содержания карбоксильных групп в $ГК_{250}$ (табл. 1). Следствием этого является возрастание выхода диоксида углерода (табл. 3).

Таблица 3. *Выходы CO_2 и H_2O при термической деструкции гуминовых кислот*

Тип торфа	*R*, %	Образец ГК	Средний выход, ±0,2 % на daf		Абсолютное изменение выхода, %	
			CO_2	H_2O	CO_2	H_2O
Верховой	5...10	исх	14,5	18,0	+3,8	–3,4
		250	18,3	14,6		
	15...35	исх	15,4	18,3	+1,5	–1,6
		250	16,9	16,7		
Переходный	20...30	исх	12,8	17,0	+3,1	–2,6
		250	15,9	14,4		
Низинный	25...35	исх	12,2	15,8	+1,0	–1,1
		250	13,2	14,7		

Одна из причин снижения выхода H_2O связана с тем, что реакции термической дегидратации протекают еще на стадии нагрева торфа. Например, карбоксильные группы, находящиеся в орто-положении друг к другу в ходе термообработки торфа до 250 °С могут участвовать в реакциях дегидратации с образованием циклических или линейных ангидридов. Отщепление воды возможно и в реакциях образования сложноэфирных групп.

Данные термического декарбоксилирования и дегидратации ГК были использованы для исследования процессов с помощью метода интегральных преобразований. Результатами расчетов являются идентифицирующая функция A_1, дающая наглядное представление о числе реакций и вкладе каждой из них в процесс образования конкретного регистрируемого продукта (рис. 4), и кинетические параметры идентифицированных реакций: энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Описание эксперимента моделью (*) представлено на рис. 5. Это указывает на то, что кинетика термического декарбоксилирования и дегидратации ГК может быть описана моделью независимых реакций первого порядка.

Установлено, что образование CO_2 в интервале температур от 100 до 600 °С включает 15–17, а образование пирогенетической воды – 12–14 типов реакций. Значения энергии активации идентифицированных реакций термического декарбоксилирования лежат в пределах 80...360, для термической дегидратации – 70...380 кДж/моль.

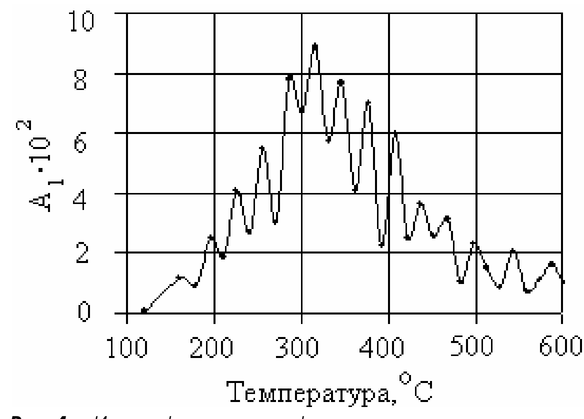


Рис. 4. *Идентифицирующая функция процесса термического декарбоксилирования $ГКпос_{исх}$, R=30 %*

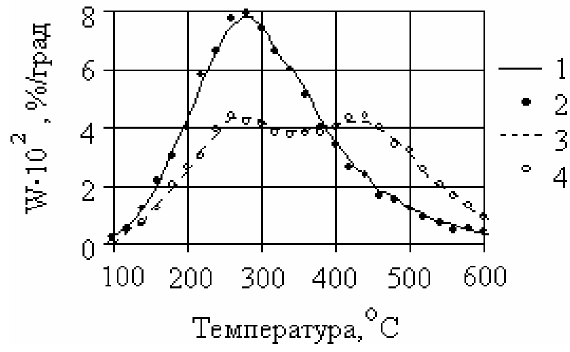


Рис. 5. *Скорость образования CO_2 и H_2O при термической деструкции $ГКпос_{исх}$: 1, 3) экспериментальные, 2, 4) расчетные значения*

В интервале температур до 500 °С все значения k_0 лежат в пределах до 10^{13} $с^{-1}$. Полученные значения энергий активации меньше энергий разрыва связей С-С, С-О и О-Н, что в совокупности со значениями k_0 свидетельствует в пользу протекания реакций по молекулярному механизму через формирование «жесткого» переходного состояния [14].

Каждую идентифицированную реакцию можно связать с термической деструкцией определенного фрагмента структуры ГК – реакционного центра. Тогда дифференциация реакционных центров по термической устойчивости (рис. 4), является следствием либо их разного структурного положения, либо различий в химической природе. Это позволяет объяснить широкий спектр значений E_i для идентифицированных реакций. Повышение энергии активации с ростом температуры можно объяснить последовательным вовлечением в процесс образования продуктов все более прочных химических связей. Для $ГК_{250}$ величины E_i несколько выше, чем для $ГК_{исх}$.

В структуре $ГК_{250}$ по идентифицирующим функциям A_1 установлен реакционный центр при температуре максимума 360...380 °С, который отсутствует у всех исследованных $ГК_{исх}$. Его вклад в процесс образования CO_2 составляет от 1 до 2 % для разных образцов ГК.

Для процесса термической дегидратации $ГК_{250}$ максимум первой идентифицированной реакции

зарегистрирован при температуре 160 °С, для $ГК_{исх}$ – при температуре 120 °С. Это является следствием того, что реакционные центры, ответственные за образование H_2O в начальной температурной области, прореагировали еще на стадии нагрева торфа.

Для установления химической природы реакционных центров идентифицированных реакций дегидратации и декарбоксилирования были использованы данные [10, 15] по кинетике термической деструкции органических соединений различных классов, моделирующих химическое строение отдельных фрагментов макромолекулы ГК.

Кинетические параметры реакций декарбоксилирования производных уксусной и бензолоксикарбоновых кислот лежат в той же области, что и значения кинетических параметров идентифицированных реакций образования CO_2 исследованных ГК в температурном интервале от 100 до 400 °С: энергия активации – от 90 до 200 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель изменяется от $3{\cdot}10^6$ до $1{\cdot}10^{12}$ c^{-1}. Абсолютные значения кинетических параметров указывают на молекулярный механизм реакций декарбоксилирования:

Термический распад карбоксильной группы при бензольном ядре, имеющем различные заместители (ОН- и СООН-группы) в орто-, пара- положениях с образованием диоксида углерода, происходит при температуре от 180 до 340 °С. Термический распад циклического ангидрида с образованием CO_2 – при температуре от 300 до 400 °С. Из ангидрида линейного строения CO_2 образуется в диапазоне температур от 400 до 500 °С (рис. 6).

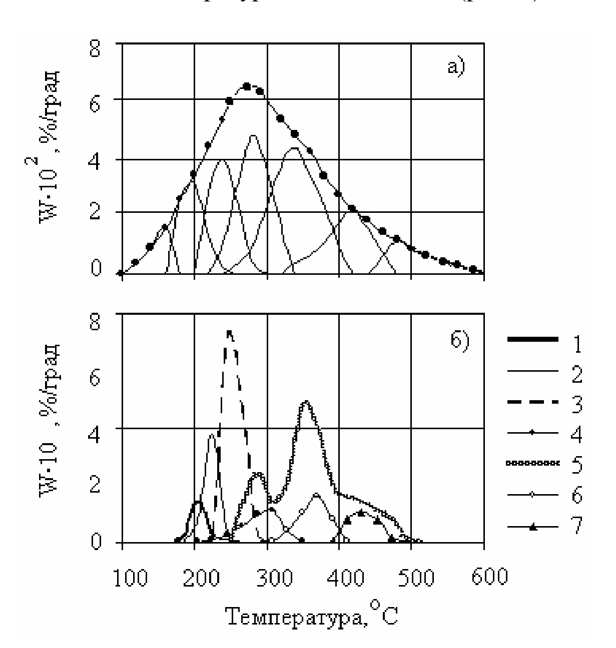


Рис. 6. Кинетическая идентификация типов реакционных центров декарбоксилирования: а) образование CO_2 при термической деструкции ГК; б) кислот: 1) α-кето-фенилуксусная, 2) 2,4-диоксибензойная, 3) бензолпентакарбоновая, 4) п-оксибензойная, 5) бензолгексакарбоновая, 6) 2,3-оксинафтойная, 7) 1,2,4-трикарбоновая

Связь между структурой реакционного центра и температурной областью образования CO_2 дала возможность предположить химическую природу реакционного центра, имеющего температуру максимума 360...380 °С в $ГК_{250}$, которые отсутствуют в $ГК_{исх}$. Это циклическая ангидридная группировка, образовавшаяся на стадии предварительного нагрева торфа.

Как показано с помощью бензолполикарбоновых кислот, реакционным центром, ответственным за образование пирогенетической воды в температурном интервале 100...280 °С являются две карбоксильные группы, которые находятся относительно друг друга в орто-положении при бензольном ядре.

Образование H_2O до температуры 280...290 °С протекает как мономолекулярная реакция, а выше – как межмолекулярная. Поэтому уменьшение количества и/или вкладов идентифицированных реакций дегидратации в температурной области 100...250 °С обусловлено образованием пирогенетической воды из двух карбоксильных групп, находящихся при бензольном ядре в орто-положении еще на стадии нагрева торфа.

Выводы

1. Вследствие предварительной термообработки торфа до 250 °С возрастает: содержание углерода, концентрация парамагнитных центров, доля и ароматичность ядерной части макромолекулы и термическая устойчивость гуминовых кислот.
2. Установлена зависимость между глубиной влияния термообработки торфа и его степенью разложения на изменение состава и свойств ГК: чем меньше степень разложения торфа, тем в большей степени возрастает их термоустойчивость, концентрация парамагнитных центров, содержание негидролизуемого остатка.
3. Термообработка торфа до 250 °С приводит к изменению выхода продуктов термической деструкции ГК: выход диоксида углерода возрастает, выход пирогенетической воды снижается.
4. Установлено, что при термической деструкции $ГК_{250}$ в температурном интервале 360...380 °С генерируется дополнительный реакционный центр, ответственный за образование диоксида углерода.
5. Выявлена связь между структурой реакционных центров и температурной областью образования диоксида углерода:
   - карбоксильная группа, находящаяся при бензольном ядре или в боковой цепи и имеющая заместители в орто-, пара- или α- положениях может участвовать в реакциях декарбоксилирования в области температур 180...340 °С;
   - циклическая ангидридная группировка является источником образования CO_2 в области температур 300...400 °С;
   - ангидрид линейного строения ответственен за образование диоксида углерода в области температур 400...500 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколова Т.В., Смычник Т.П., Дударчик В.М. и др. Сорбционные свойства продуктов модификации торфа // Гуминовые вещества в биосфере: Тез. докл. II Междунар. конф. – М., 2003. – С. 126.
2. Любченко В.И., Думбай И.Н., Губанова Е.Н. и др. Гранулированные сорбционные материалы на основе гуматов бурого угля // Химия твердого топлива. – 1999. – № 2. – С. 32–35.
3. Тарновская Л.И., Маслов С.Г. Изменение химического состава гуминовых кислот в процессе термолиза торфа // Химия твердого топлива. – 1994. – № 4–5. – С. 33–39.
4. Тарновская Л.И. Закономерности изменения группового состава торфа в процессе термолиза: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1985. – 199 с.
5. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
6. Климов В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1967. – 208 с.
7. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Влияние термической обработки торфов на состав и свойства гуминовых кислот // Химия твердого топлива. – 2003. – № 4. – С. 37–43.
8. Белькевич П.И., Гайдук К.А., Стригуцкий В.П. Исследование процесса термолиза гуматов кальция методом ЭПР / Доклады АН БССР. – 1976. – Т. 20. – № 3. – С. 237–239.
9. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Маслов С.Г., Стригуцкий В.П. Термическая устойчивость торфяных гуминовых кислот // Химия растительного сырья. – 2003. – № 2. – С. 49–54.
10. Долгих С.М. Закономерности образования пирогенетической воды и диоксида углерода при термической деструкции гуммитов и их модельных соединений: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1992. – 18 с.
11. Belikhmaer Ya.A., Bir V.A., Fedorov A.F. Nonisothermal kinetics of independent reactions // React. Kinet. Catal. Lett. – 1982. – V. 20. – № 3–4. – P. 327–330.
12. Ван Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. – М.: ГНТ Изд-во литературы по горному делу, 1960. – 303 с.
13. Маль С.С. Углеводы и азотсодержащие вещества торфа. – Минск: Наука и техника, 1982. – 231 с.
14. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 306 с.
15. Шишмина Л.В. Исследование кинетики и механизма термического декарбоксилирования некоторых органических кислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1980. – 26 с.